

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-206694

(P2000-206694A)

(43) 公開日 平成12年7月28日 (2000.7.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/038	6 0 1	G 0 3 F 7/038	6 0 1 2 H 0 2 5
	5 0 1	7/004	5 0 1
		7/033	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-37847

(22) 出願日 平成11年2月16日 (1999.2.16)

(31) 優先権主張番号 特願平10-319645

(32) 優先日 平成10年11月10日 (1998.11.10)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000220239  
東京応化工業株式会社  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 羽田 英夫  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京  
京応化工業株式会社内

(72) 発明者 岩井 武  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京  
京応化工業株式会社内

(74) 代理人 100071825  
弁理士 阿形 明 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ネガ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 A r F エキシマレーザー光に対して透明性が高く、高解像性を有するとともに、膨潤がなく、かつ断面形状が垂直なレジストパターンを与える化学増幅型のネガ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 放射線の照射により酸を発生する化合物と、(B) 酸により脱水してエステルを形成することによりアルカリ不溶性となる樹脂とを含有してなるネガ型レジスト組成物とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 放射線の照射により酸を発生する化合物と、(B) 酸によりアルカリ不溶性になる樹脂とを含有するアルカリ現像可能なネガ型レジスト組成物において、(B) 成分として、分子内に、たがいに反応してエステルを形成しうる2種の官能基を有し、これが酸により脱水してエステルを形成することによりアルカリ不溶性となる樹脂を用いたことを特徴とするネガ型レジスト組成物。

【請求項2】 (B) 成分が、樹脂主骨格の側鎖に、ヒドロキシアルキル基と、カルボキシル基及びカルボン酸エステル基の少なくとも一方とを有する樹脂である請求項1記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項3】 (B) 成分が、 $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸及び $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマーの重合体である請求項2記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項4】 (B) 成分が、 $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸と $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルとの共重合体である請求項3記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項5】 (B) 成分が、(a)  $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸及び $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマーと、(b) 他のエチレン性不飽和カルボン酸及びエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマーとの共重合体である請求項2記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項6】 (b) 成分が、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種である請求項5記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項7】 さらに、(C) 成分として架橋剤を含有してなる請求項1ないし6のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項8】 (C) 成分が、ヒドロキシル基又はヒドロキシアルキル基あるいはその両方を有する脂肪族環状炭化水素、その含酸素誘導体及びアミノ基の水素原子がヒドロキシメチル基又は低級アルコキシメチル基で置換されたアミンの中から選ばれる少なくとも1種である請求項7記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項9】 (C) 成分がテトラキスアルコキシメチルグリコールウリルである請求項8記載のネガ型レジスト組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規な化学増幅型のネガ型レジスト組成物、さらに詳しくは、ArFエキシマレーザー光に対して透明性が高く、高解像性を有す

るとともに、膨潤がなく、かつ断面形状が垂直なレジストパターンを与えるネガ型レジスト組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 これまで、酸発生剤とノボラック樹脂やポリヒドロキシスチレンなどのアルカリ可溶性樹脂とメラミン樹脂や尿素樹脂などのアミノ樹脂との組合せを露光部がアルカリ不溶性となるための基本成分として含む化学増幅型のネガ型レジストは知られている（例えば、特公平8-3635号公報など）。このようなネガ型レジストは、放射線の照射により生じた酸の作用により、アルカリ可溶性樹脂とアミノ樹脂が架橋反応を起こし、露光部分をアルカリ不溶性に変化させ、未露光部分をアルカリで溶解して、ネガ型のパターンを形成させるものである。

【0003】 このような酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂とアミノ樹脂との組合せからなる化学増幅型のネガ型レジストは、i線やKrFエキシマレーザー光(248nm)を光源とするプロセスには十分使用しうるが、近年半導体素子の高集積化に対応すべく開発されたArF用のレジストとしては、必ずしも満足しうるものとはいえない。

【0004】 ところで、ArF用ネガ型レジストについては、これまで、例えば(1)5-メチレン-ビスクロ[2,2,1]-2-ヘプタンとマレイン酸との共重合体であって、マレイン酸部分の片方のカルボキシル基をエステル化したものを基材樹脂成分とし、これに脂肪族環状多価アルコールからなる架橋剤と酸発生剤を配合したArF用ネガ型レジスト[「ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(J. Photopolym. Sci. Tech.)」, 第10巻, 第4号, 第579~584ページ(1997年)]、(2)エポキシ基含有環状炭化水素基をエステル部分に有するアクリル酸エステルとカルボキシル基含有環状炭化水素基をエステル部分に有するアクリル酸エステルとの共重合体を基材樹脂成分とし、これに上記と同様な架橋剤と酸発生剤を配合したArF用ネガ型レジスト[「ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(J. Photopolym. Sci. Tech.)」, 第11巻, 第3号, 第507~512ページ(1998年)]、(3)ヒドロキシ基含有環状炭化水素基をエステル部分に有するアクリル酸エステルとカルボキシル基含有環状炭化水素基をエステル部分に有するアクリル酸エステルとの共重合体を基材樹脂成分とし、これに上記と同様な架橋剤と酸発生剤を配合したArF用ネガ型レジスト[「SPIE Advances in Resist Technology and Processing XIV」, 第3333巻, 第417~424ページ(1998年)]が提案されている。

【0005】これらのArF用ネガ型レジストは、基材樹脂成分のArFエキシマレーザー光に対する透過性を高めるとともに、アルカリ可溶性とするためにカルボキシル基含有橋かけ型多環式炭化水素基を樹脂中に導入した点、及び架橋を行わせるためにエポキシ基やアルコール性水酸基を樹脂中に導入した点に主な特徴がある。

【0006】しかしながら、このような組成のネガ型レジストにおいては、ArFエキシマレーザー光により酸の存在下に架橋剤と基材樹脂成分とのエステル又はエーテル結合の結果、ネガ型のパターンを形成しうるものの、露光部分で未架橋のカルボキシル基やアルコール性水酸基が残存するため、これらがアルカリ現像時に膨潤し、丸みを帯びたレジストパターン形状となるという欠点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、ArFエキシマレーザー光に対して透明性が高く、高解像性を有するとともに、膨潤がなく、かつ断面形状が垂直なレジストパターンを与える化学増幅型のネガ型レジスト組成物を提供することを目的として

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有するネガ型レジスト組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、酸発生剤と酸によりアルカリ不溶性になる樹脂とを含有する組成物において、上記樹脂として、分子内に、たがいに反応してエステルを形成しうる2種の官能基を有し、これが酸により脱水してエステルを形成し、アルカリ不溶性となる樹脂を用いることにより、樹脂中に未反応のアルカリ性水酸基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基が残存しにくくなるので、膨潤の少ないレジストパターンが得られ、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、(A)放射線の照射により酸を発生する化合物と、(B)酸によりアルカリ不溶性になる樹脂とを含有するアルカリ現像可能なネガ型レジスト組成物において、(B)成分として、分子内に、たがいに反応してエステルを形成しうる2種の官能基を有し、これが酸により脱水してエステルを形成することによりアルカリ不溶性となる樹脂を用いたことを特徴とするネガ型レジスト組成物を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のネガ型レジスト組成物における(A)成分の放射線の照射により酸を発生する化合物(以下、酸発生剤という)としては、従来化学増幅型のネガ型レジストにおいて使用されている公知の酸発生剤の中から適宜選択して用いることができるが、特にアルキル又はハロゲン置換アルキルスルホン酸イオンをアニオンとして含むオニウム塩が好適である。この

オニウム塩のカチオンとしては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基などの低級アルキル基や、メトキシ基、エトキシ基などの低級アルコキシ基などで置換されていてもよいフェニルヨードニウムやスルホニウムなどやジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムが好ましく挙げられる。

【0011】一方、アニオンは、炭素数1~10程度のアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたフルオロアルキルスルホン酸イオンが好ましく、そして、炭素鎖が長くなるほど、またフッ素化率(アルキル基中のフッ素原子の割合)が小さくなるほど、スルホン酸としての強度が落ちることから、炭素数1~5のアルキル基の水素原子の全部がフッ素原子で置換されたフルオロアルキルスルホン酸イオンが好ましい。

【0012】このようなオニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。本発明においては、この(A)成分の酸発生剤は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0013】本発明のネガ型レジスト組成物においては、(B)成分として、分子内に、たがいに反応してエステルを形成しうる2種の官能基を有し、これが前記(A)成分の酸発生剤より発生した酸の作用により、脱水してエステルを形成することによりアルカリ不溶性となる樹脂が用いられる。ここでいう、たがいに反応してエステルを形成しうる2種の官能基とは、例えばカルボン酸エステルを形成するための、水酸基とカルボキシル基又はカルボン酸エステルのようなものを意味する。換言すればエステルを形成するための2種の官能基である。このような樹脂としては、例えば樹脂主骨格の側鎖に、ヒドロキシアリル基と、カルボキシル基及びカルボン酸エステル基の少なくとも一方とを有するものが好ましい。

【0014】このような樹脂の例としては、(1)α-(ヒドロキシアリル)アクリル酸及びα-(ヒドロキシアリル)アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマーの重合体(単独重合体又は共重合体)、及び(2)(a)α-(ヒドロキシアリル)アクリル酸及びα-(ヒドロキシアリル)アクリル酸

リル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも 1 種のモノマーと、(b) 他のエチレン性不飽和カルボン酸及びエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から選ばれる少なくとも 1 種のモノマーとの共重合体などが好ましく挙げられる。

【0015】上記 (1) の重合体としては、 $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸と  $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルとの共重合体为好ましく、また、(2) の共重合体としては、(b) 成分の他のエチレン性不飽和カルボン酸やエチレン性不飽和カルボン酸エステルとして、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも 1 種を用いたものが好ましい。

【0016】前記  $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸や  $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルにおけるヒドロキシアルキル基の例としては、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基などの低級ヒドロキシアルキル基が挙げられる。これらの中でもエステルの形成しやすさからヒドロキシエチル基やヒドロキシメチル基が好ましい。

【0017】また、 $\alpha$  - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルのアルキルエステル部分のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n* - ブチル基、*sec* - ブチル基、*tert* - ブチル基、アミル基などの低級アルキル基、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプチル基、ボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2</sup>. 5. 1<sup>7</sup>. 1<sup>0</sup>] ドデシル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2</sup>. 6] デシル基などの橋かけ型多環式環状炭化水素基などが挙げられる。エステル部分のアルキル基が多環式環状炭化水素基のものは、耐ドライエッチング性を高めるのに有効である。これらのアルキル基の中で、特にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基の場合、エステルを形成するアルコール成分として、安価で容易に入手しうるものが用いられるので好ましい。

【0018】低級アルキルエステルの場合は、カルボキシル基と同様にヒドロキシアルキル基とのエステル化が

起こるが、橋かけ型多環式環状炭化水素とのエステルの場合は、そのようなエステル化が起こりにくい。そのため、橋かけ型多環式環状炭化水素とのエステルを樹脂中に導入する場合、同時に樹脂側鎖にカルボキシル基があると好ましい。

【0019】一方、前記 (2) の樹脂における (b) 成分の他のエチレン性不飽和カルボン酸やエチレン性不飽和カルボン酸エステルの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸、これらの不飽和カルボン酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n* - ブチル、イソブチル、*n* - ヘキシル、オクチルエステルなどのアルキルエステルなどが挙げられる。また、エステル部分のアルキル基として、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプチル基、ボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2</sup>. 5. 1<sup>7</sup>. 1<sup>0</sup>] ドデシル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2</sup>. 6] デシル基などの橋かけ型多環式環状炭化水素基を有するアクリル酸又はメタクリル酸のエステルも用いることができる。これらの中で、安価で容易に入手できることから、アクリル酸及びメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、*n* - ブチルエステルなどの低級アルキルエステルが好ましい。

【0020】前記 (2) の樹脂においては、(a) 成分のモノマーから誘導される単位と (b) 成分のモノマーから誘導される単位との割合は、重量比で 20 : 80 ないし 90 : 10 の範囲、特に 50 : 50 ないし 85 : 15 の範囲が好ましい。両単位の割合が上記範囲にあれば、分子内又は分子間でエステルを形成しやすく、良好なレジストパターンが得られる。

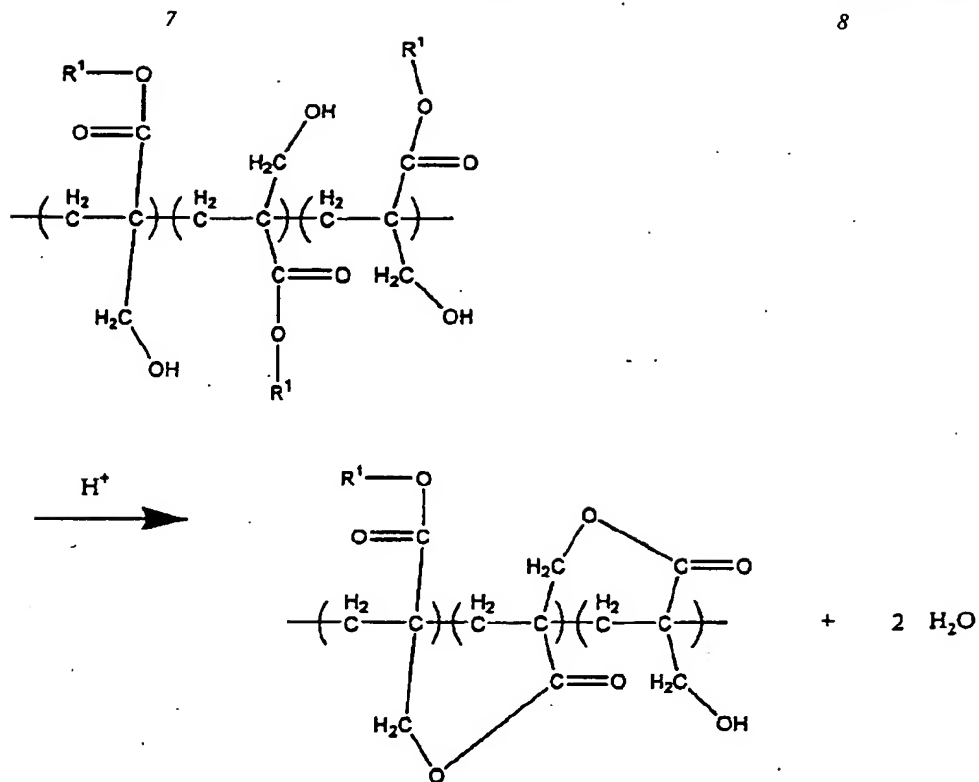
【0021】次に、この (B) 成分の樹脂が酸の作用により、分子内で脱水してエステルを形成する反応、及び分子間でエステルを形成する反応について、具体例を挙げて説明する。

【0022】前記 (1) の単独重合体又は共重合体の場合

(イ) 分子内エステル形成

化学反応式

【化 1】



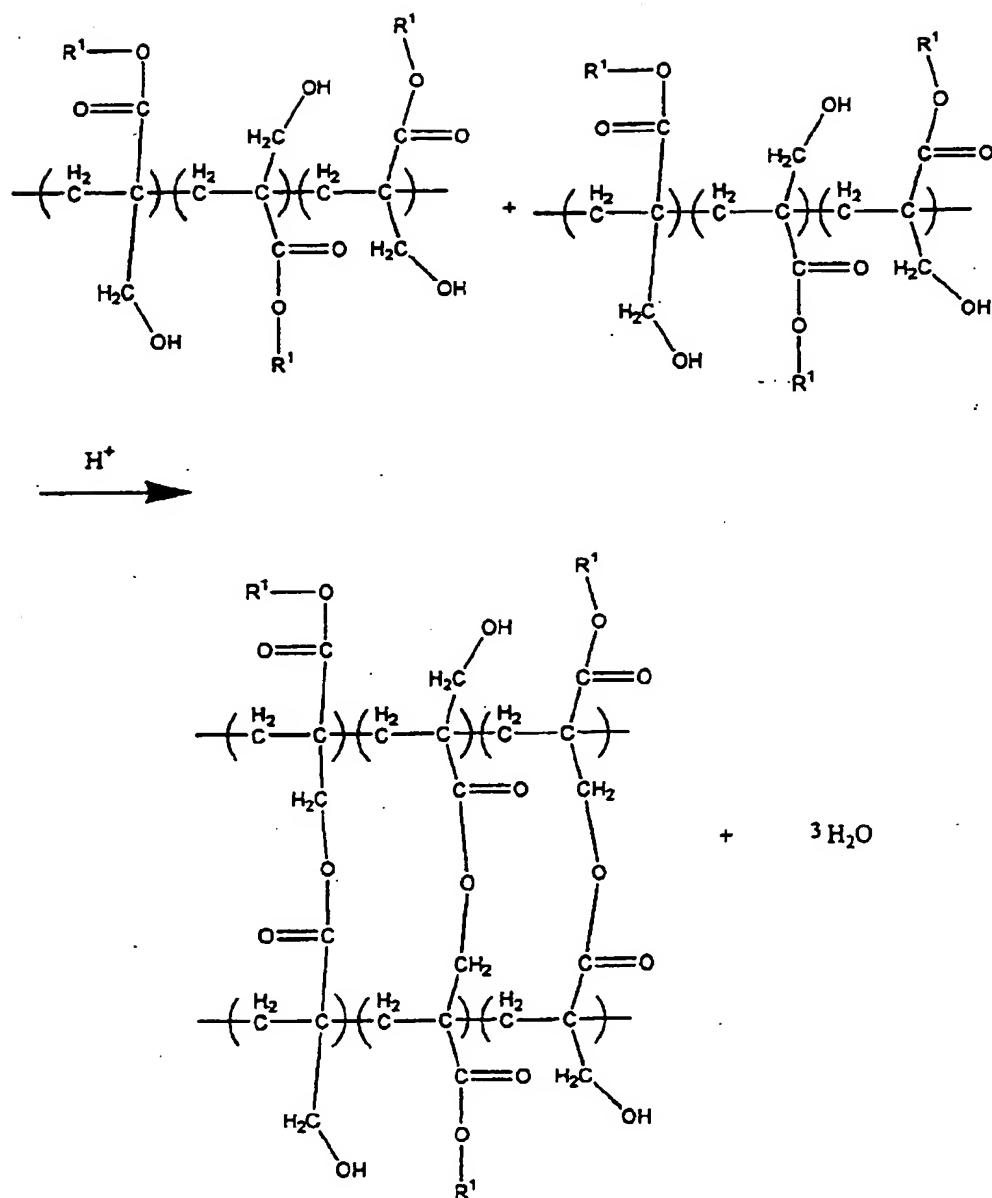
(式中の $\text{R}^1$ は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、アミル基などの低級アルキル基、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプチル基、ボルニル基、アダマンチル基、テトラクロ[4. 4. 0. 1<sup>2</sup>. 5. 1<sup>7</sup>. 1<sup>0</sup>]ドデシル基、トリクロ[5. 2. 1. 0<sup>2</sup>. 6<sup>6</sup>]デシル基などの橋かけ型多環式環状炭化水素基であ

30

り、分子内の各 $\text{R}^1$ は同一であってもよいし、異なってもよい)で示されるように、酸により分子内でエステル化反応を起こし、環状エステルを形成する。

【0023】(ロ)分子間エステルの形成  
化学反応式

【化2】



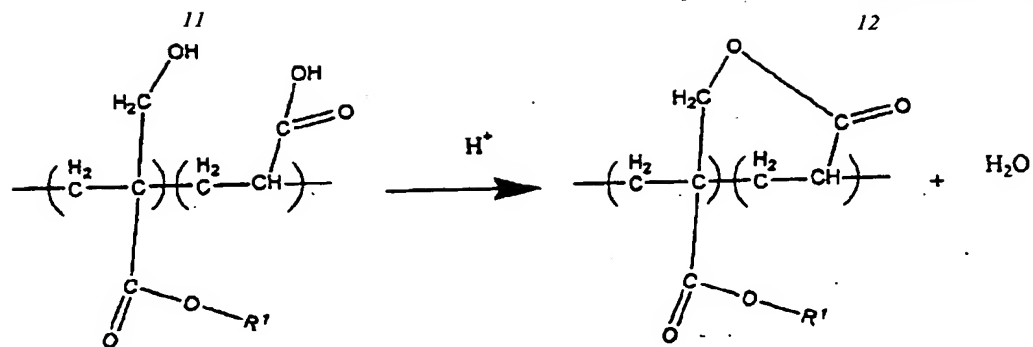
(式中の $R^1$ は前記と同じ意味をもつ)で示されるように、酸により分子間でエステル化反応を起こし、エステルを形成する。

【0024】前記(2)の共重合体の場合

(ハ) 分子内エステルの形成

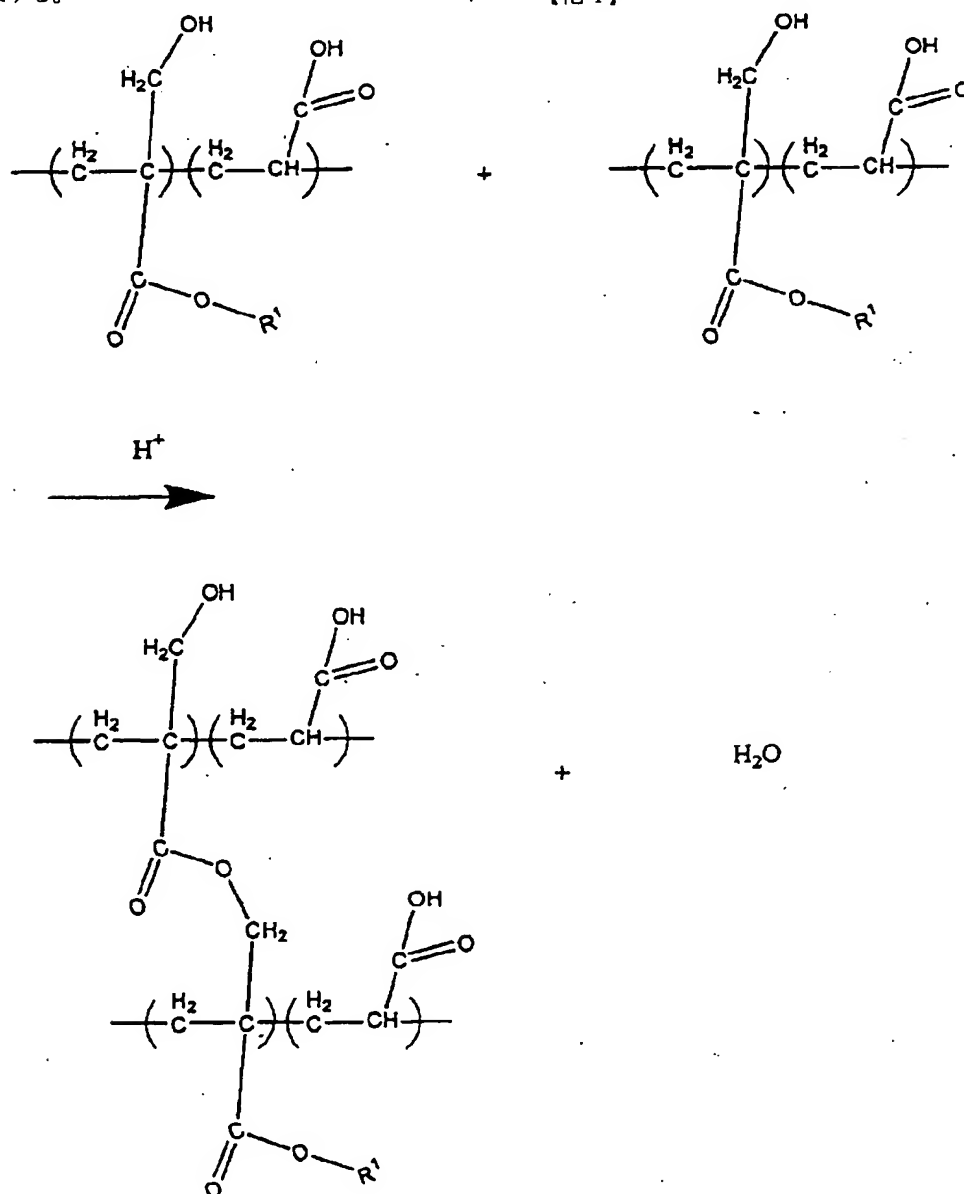
化学反応式

【化3】



(式中のR'は前記と同じ意味をもつ)で示されるように、酸により分子内でエステル化反応を起こし、環状エステルを形成する。

\*【0025】(二)分子間エステルの形成  
化学反応式  
【化4】



(式中のR'は前記と同じ意味をもつ)で示されるように 50 に、酸により分子間でエステル化反応を起こし、エステ

ルを形成する。本発明においては、この(B)成分の樹脂は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。(B)成分の樹脂の重量平均分子量は2,000~20,000、好ましくは4,000~15,000である。

【0026】本発明組成物においては、前記(A)成分と(B)成分のみで、ネガ型のレジストパターンを形成できるが、(B)成分の分子内又は分子間エステル基形成に加えて、(B)成分と(C)成分のエーテル基形成により、いっそう架橋密度を向上させ、レジストパターンの形状や解像性や耐ドライエッチング性を向上させる目的で、所望により、(C)成分として架橋剤を含有させることができる。

【0027】この架橋剤としては特に制限はなく、従来化学増幅型のネガ型レジストにおいて使用されている公知の架橋剤の中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。この架橋剤の例としては、(1)2,3-ジヒドロキシ-5-ヒドロキシメチルノルボルナン、2-ヒドロキシ-5,6-ビス(ヒドロキシメチル)ノルボルナン、シクロヘキサジメタノール、3,4,8(又は9)-トリヒドロキシトリシクロデカン、2-メチル-2-アダマンタノール、1,4-ジオキサン-2,3-ジオール、1,3,5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどのヒドロキシル基又はヒドロキシアルキル基あるいはその両方を有する脂肪族環状炭化水素又はその含酸素誘導体、及び(2)メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、尿素、エチレン尿素、グリコールウリルなどのアミノ基含有化合物にホルムアルデヒド又はホルムアルデヒドと低級アルコールを反応させ、該アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル基又は低級アルコキシメチル基で置換した化合物、具体的にはヘキサメトキシメチルメラミン、ビスメトキシメチル尿素、ビスメトキシメチルビスメトキシエチレン尿素、テトラキスメトキシメチルグリコールウリル、テトラキスブトキシメチルグリコールウリルなどを挙げることができるが、特に好ましいのはテトラキスブトキシメチルグリコールウリルである。本発明においては、この(C)成分の架橋剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0028】本発明組成物においては、前記(A)成分は、(B)成分100重量部に対し、0.5~30重量部の割合で配合するのが好ましい。この量が0.5重量部未満では像形成がなされない。30重量部を超えると均一な溶液になりにくく、保存安定性が低下する。像形成性及び保存安定性などを考慮すると、この(A)成分は1~10重量部の割合で配合するのが特に好ましい。

【0029】また、所望により用いられる(C)成分は、(B)成分100重量部に対し、1~50重量部の割合で配合するのが好ましい。この量が1重量部未満では架橋密度の向上効果が十分に発揮されないし、50重

量部を超えると均一な溶液となりにくく、保存安定性が低下する。架橋密度の向上効果及び保存安定性などを考慮すると、この(C)成分は5~20重量部の割合で配合するのが特に好ましい。

【0030】本発明組成物は、その使用に当たっては上記各成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタンなどのケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール又はジプロピレングリコールモノアセテート、あるいはそれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；及び乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド系溶剤などを挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0031】本発明組成物には、さらに所望により混和性のある添加物、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤などの慣用されているものを添加含有させることができる。

【0032】本発明組成物の使用方法としては従来のホトレジスト技術のレジストパターン形成方法が用いられるが、好適に行うには、まずシリコンウエーハのような支持体上に、該レジスト組成物の溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに縮小投影露光装置などにより、ArFエキシマレーザ光などを所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。次いでこれを現像液、例えば1~10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実な画像を得ることができる。

【0033】本発明の化学増幅型のネガ型レジスト組成物が適用される基板としては特に制限はなく、従来ネガ型レジストが適用されている各種基板、例えばシリコンウエーハ、有機系又は無機系の反射防止膜が設けられたシリコンウエーハ、ガラス基板などのいずれでもよい。

【0034】

【発明の効果】本発明のネガ型レジスト組成物は、化学増幅型であって、ArFエキシマレーザ光に対して透明性が高く、高解像性を有するとともに、膨潤がなく、



かつ断面形状が垂直なレジストパターンを形成することができる。

#### 【0035】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 【0036】製造例1

$\alpha$  - (ヒドロキシメチル) アクリル酸エチル単独重合体 (重合体1) の製造

$\alpha$  - (ヒドロキシメチル) アクリル酸エチル 32.5 g (10.25 ml) をテトラヒドロフラン 200 g に溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 1.62 g を加え、70℃で3時間重合反応させた。反応終了後、反応物を n - ヘプタン 1 リットル中に注加して重合体を析出させる操作を2回繰り返した。このようにして得られた重合体を室温下で減圧乾燥した。このようにして、 $\alpha$  - (ヒドロキシメチル) アクリル酸エチル単独重合体を得た。この重合体の収量は 20.5 g であり、重量平均分子量は 12500 で、分散度は 2.1 であった。

#### 【0037】製造例2

$\alpha$  - (ヒドロキシメチル) アクリル酸と  $\alpha$  - (ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとの共重合体 (重合体2) の製造

$\alpha$  - (ヒドロキシメチル) アクリル酸 5.1 g (0.05 モル、全モノマーに対するモル%は 20 モル%) 及び  $\alpha$  - (ヒドロキシメチル) アクリル酸エチル 26.0 g (0.20 モル、全モノマーに対するモル%は 80 モル%) をテトラヒドロフラン 200 g に溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 1.62 g を加え、70℃で3時間重合反応させた。反応終了後、反応物を n - ヘプタン 1 リットル中に注加して重合体を析出させる操作を2回繰り返した。得られた共重合体を室温下で減圧乾燥した。このようにして、 $\alpha$  - (ヒドロキシメチル) アクリル酸と  $\alpha$  - (ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとの共重合体を得た。この共重合体の収量は 23.0 g であり、重量平均分子量は 13500 で、分散度は 2.2 であった。

#### 【0038】製造例3

$\alpha$  - (ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとメタクリル酸との共重合体 (重合体3) の製造

$\alpha$  - (ヒドロキシメチル) アクリル酸エチル 26.0 g (0.2 モル、全モノマーに対するモル%は 80 モル%) 及びメタクリル酸 4.3 g (0.05 モル、全モノマーに対するモル%は 20 モル%) をテトラヒドロフラン 200 g に溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 1.62 g を加え、70℃で3時間重合反応させた。反応終了後、反応物を n - ヘプタン 1 リットル中に注加して重合体を析出させる操作を2回繰り返した。得られた共重合体を室温下で減圧乾燥した。このよ

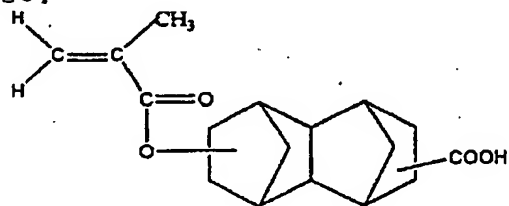
うにして、 $\alpha$  - (ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとメタクリル酸との共重合体を得た。この共重合体の収量は 19.0 g であり、重量平均分子量は 15500 で、分散度は 1.9 であった。

#### 【0039】製造例4

$\alpha$  - (ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとメタクリル酸カルボキシテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] ドデシルエステルとの共重合体 (重合体4) の製造

製造例3において、メタクリル酸 4.3 g の代わりに、式

#### 【化5】



20 で表わされるメタクリル酸カルボキシテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] ドデシルエステル 1

4.5 g (0.05 モル) を用いた以外は、製造例3と同様にして、 $\alpha$  - (ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルと上記化合物との共重合体を得た。この共重合体の収量は 20.2 g であり、重量平均分子量は 14000 で、分散度は 1.8 であった。

#### 【0040】比較製造例1

メタクリル酸ヒドロキシエチルとメタクリル酸との共重合体 (重合体5) の製造

30 メタクリル酸ヒドロキシエチル 26.0 g (0.2 モル、全モノマーに対するモル%は 80 モル%) 及びメタクリル酸 4.3 g (0.05 モル、全モノマーに対するモル%は 20 モル%) をテトラヒドロフラン 200 g に溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 1.62 g を加え、70℃で3時間重合反応させた。反応終了後、反応物を n - ヘプタン 1 リットル中に注加して重合体を析出させ、得られた共重合体を室温下で減圧乾燥した。このようにして、メタクリル酸ヒドロキシエチルとメタクリル酸との共重合体を得た。この共重合体の収量は 20.0 g であり、重量平均分子量は 11000 で、分散度は 1.75 であった。

#### 【0041】比較製造例2

メタクリル酸ヒドロキシエチルとメタクリル酸カルボキシテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] ドデシルエステルとの共重合体 (重合体6) の製造

比較製造例1において、メタクリル酸 4.3 g の代わりに、メタクリル酸カルボキシテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] ドデシルエステル 14.5 g

(0.05 モル) を用いた以外は、比較製造例1と同様にして、メタクリル酸ヒドロキシエチルと上記化合物と

の共重合体を得た。この共重合体の収量は14.0gであり、重量平均分子量は16000で、分散度は2.0であった。

#### 【0042】実施例1

製造例1で得た重合体(重合体1)100重量部、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート3重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテル670重量部に溶解してネガ型レジスト溶液を得た。次いで、このレジスト溶液をスピナーを用いてシリコンウエーハ上に塗布し、ホットプレート上で120℃で90秒間乾燥(プリベーク)することにより、膜厚0.5μmのレジスト層を形成した。次いで、ArF露光装置(ニコン社製)により、ArFエキシマレーザー光(193nm)を選択的に照射したのち、150℃、30分間加熱(PEB)処理し、次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で65秒間パドル現像し、30秒間水洗して乾燥した。このような操作で0.50μmのレジストパターンが形成され、その際の露光時間を感度としてmJ/cm<sup>2</sup>(エネルギー量)単位で測定したところ、100mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、そのレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観察したところ、膨潤のないレジストパターンであった。

#### 【0043】実施例2

実施例1において、重合体1を同量の重合体2に代えた以外は実施例1と同様にしてネガ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例1と同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で0.40μmのレジストパターンが形成され、その際の露光時間を感度としてmJ/cm<sup>2</sup>(エネルギー量)単位で測定したところ、70mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、そのレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観察したところ、膨潤のないレジストパターンであった。

#### 【0044】実施例3

実施例1において、重合体1を同量の重合体3に代えた以外は実施例1と同様にしてネガ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例1と同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で0.30μmのレジストパターンが形成され、その際の露光時間を感度としてmJ/cm<sup>2</sup>(エネルギー量)単位で測定したところ、68mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、そのレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観察したところ、膨潤のないレジストパターンであった。

#### 【0045】実施例4

実施例1において、さらに架橋剤としてテトラキスメトキシメチルグリコールウリルを10重量部配合してネガ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例1においてプリベークを100℃、90秒間、PEBを120℃、90秒間とした以外は同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で0.30μmのレジストパター

ンが形成され、その際の露光時間を感度としてmJ/cm<sup>2</sup>(エネルギー量)単位で測定したところ、90mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、そのレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観察したところ、膨潤のない台形状のレジストパターンであった。

#### 【0046】実施例5

実施例2において、さらに架橋剤としてテトラキスメトキシメチルグリコールウリルを10重量部配合してネガ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例2においてプリベークを100℃、90秒間、PEBを120℃、90秒間とした以外は同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で0.20μmのレジストパターンが形成され、その際の露光時間を感度としてmJ/cm<sup>2</sup>(エネルギー量)単位で測定したところ、40mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、そのレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観察したところ、膨潤のない垂直なレジストパターンであった。

#### 【0047】実施例6

実施例3において、さらに架橋剤としてテトラキスメトキシメチルグリコールウリルを10重量部配合してネガ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例3においてプリベークを100℃、90秒間、PEBを120℃、90秒間とした以外は同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で0.18μmのレジストパターンが形成され、その際の露光時間を感度としてmJ/cm<sup>2</sup>(エネルギー量)単位で測定したところ、40mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、そのレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観察したところ、膨潤のない垂直な極めて良好なレジストパターンであった。

#### 【0048】実施例7

実施例1において、重合体1を同量の重合体4に代え、さらに架橋剤としてテトラキスメトキシメチルグリコールウリルを10重量部配合した以外は実施例1と同様にしてネガ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例4と同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で0.20μmのレジストパターンが形成され、その際の露光時間を感度としてmJ/cm<sup>2</sup>(エネルギー量)単位で測定したところ、35mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、そのレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観察したところ、膨潤のないレジストパターンであった。

#### 【0049】実施例8

製造例1で得た重合体100重量部、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート3重量部及びテトラキスブトキシメチルグリコールウリル10重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテル500重量部に溶解してネガ型レジスト溶液を得た。次に、このレジスト溶液をスピナーを用いてシリコンウエーハ上に

塗布し、ホットプレート上で100℃で90秒間乾燥（ブレーク）することにより、膜厚0.5μmのレジスト層を形成した。次いで、ArF露光装置（ニコン社製）により、ArFエキシマレーザー（193nm）を選択的に照射したのち、120℃、90秒間PEB処理し、次いで、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で65秒間パドル現像し、30秒間水洗して乾燥した。このような操作で0.20μmのレジストパターンが形成され、その際の露光時間を感度としてmJ/cm<sup>2</sup>（エネルギー量）単位で測定したところ、32mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、そのレジストパターンの断面形状をSEM（走査型電子顕微鏡）写真により観察したところ、膨潤のない垂直性の極めて高い良好なレジストパターンであった。

#### 【0050】比較例1

実施例1において、重合体1を同量の重合体5に代えた以外は実施例1と同様にしてネガ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例1と同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で得られたレジストパターンの断面形状をSEM（走査型電子顕微鏡）写真により観察したところ、膨潤した上にレジストパターンがつながったものであった。

#### 【0051】比較例2

実施例4において、重合体1を同量の重合体5に代えた以外は実施例4と同様にしてネガ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例4と同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で0.18μmのレジストパターンが形成され、その際の露光時間を感度としてmJ/cm<sup>2</sup>（エネルギー量）単位で測定したところ、50mJ/cm<sup>2</sup>であった。しかし、そのレジストパターンの断面形状をSEM（走査型電子顕微鏡）写真により観察したところ、膨潤したレジストトップ部分が横に突き出た不良なレジストパターンであった。

#### 【0052】比較例3

実施例1において、重合体1を同量の重合体6に代え、さらに架橋剤としてテトラキスメトキシメチルグリコールウリルを10重量部配合した以外は実施例1と同様にしてネガ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例4と同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で0.25μmのレジストパターンが形成され、その際の露光時間を感度としてmJ/cm<sup>2</sup>（エネルギー量）単位で測定したところ、70mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、そのレジストパターンの断面形状をSEM（走査型電子顕微鏡）写真により観察したところ、膨潤したレジストパターンであった。

フロントページの続き

(72)発明者 藤村 悟史  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA02 AA03 AB16  
AC04 AC08 AD01 BE00 BE07  
CB13 CB14 CB41 CB43 CB45  
CB52 CC17